

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08G 18/80, 18/75, C09D 175/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/32670 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Juni 2000 (08.06.00)
--	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09083
(22) Internationales Anmeldedatum: 24. November 1999
(24.11.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 55 152.5 30. November 1998 (30.11.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF
COATING AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, D-48165 Münster
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUMGART, Hubert
[DE/DE]; Am Dornbusch 44A, D-48163 Münster (DE).
RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfener Weg 44,
D-48153 Münster (DE). BITTER, Simone [DE/DE];
Freiherr-von-Twickel-Strasse 22, D-48308 Senden (DE).
BARTOL, Fritz [DE/DE]; Weidenstrasse 48, D-59071
Hamm (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, D-40878 Ratingen
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, JP, KR, MX, PL, US,
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

*Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.*

(54) Title: COATING AGENT AND METHOD FOR ITS PRODUCTION

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSMITTEL UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to a single-component coating agent which contains (A) at least one blocked polyisocyanate as cross-linking agent and (B) at least one binder having functional groups which react with isocyanate groups. The inventive method is characterized in that the blocked polyisocyanate (A) is (A1) the completely blocked derivative of a polyisocyanate (a1) which contains at least one diisocyanate structural unit which has (a11) an unsaturated or aromatic or non-aromatic ring structure with 5 to 10 ring atoms and (a12) two isocyanate groups bound to the ring structure, wherein (a13) if the ring structure is non-aromatic, (a131) both isocyanate groups are linked with the ring structure via linear C₁-C₉ alkyl and/or linear C₂-C₁₀ ether alkyl or (a132) one isocyanate group is directly and the other isocyanate group is linked with the ring structure via linear C₂-C₉ alkyl or linear C₂-C₁₀ ether alkyl; (a14) if the ring structure is unsaturated or aromatic, at least one of the two isocyanate groups is linked with the ring structure via linear C₂-C₉ alkyl and/or linear C₂-C₁₀ ether alkyl. Neither of these radicals has any benzyl hydrogen atoms. The blocked polyisocyanate (A) is especially (A2) the completely blocked derivative of an oligomer (a2) of the polyisocyanate (a1) having 2 to 10 isocyanate units, especially the completely blocked derivative of a trimer (a2).

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Einkomponenten-Beschichtungsmittel, welches (A) mindestens ein blockiertes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel und (B) mindestens ein Bindemittel mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, enthält. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem blockierten Polyisocyanat (A) um (A1) das vollständig blockierte Derivat eines Polyisocyanats (a1) handelt, welches mindestens eine Diisocyanat-Struktureinheit enthält, die (a11) eine ungesättigte bzw. aromatische oder nicht aromatische Ringstruktur mit 5 - 10 Ringatomen und (a12) zwei an die Ringstruktur gebundene Isocyanatgruppen aufweist. Hierbei sind (a13) im Falle einer nicht aromatischen Ringstruktur (a131) beide Isocyanatgruppen über lineares C₁-C₉-Alkyl und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl oder (a132) eine Isocyanatgruppe ist direkt und die andere Isocyanatgruppe ist über lineares C₂-C₉-Alkyl oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl mit der Ringstruktur verbunden; (a14) im Fall einer ungesättigten oder aromatischen Ringstruktur ist oder sind mindestens eine der beiden Isocyanatgruppen über lineares C₂-C₉-Alkyl und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl, welche beiden Reste keine benzyliischen Wasserstoffatome aufweisen, mit der Ringstruktur verbunden. Bei dem blockierten Polyisocyanat (A) handelt es sich insbesondere um (A2) das vollständig blockierte Derivat eines Oligomeren (a2) des Polyisocyanats (a1) mit 2 bis 10 Isocyanateinheiten, insbesondere das vollständig blockierte Derivat eines Trimeren (a2).

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5 **Beschichtungsmittel und Verfahren zu dessen Herstellung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kratzfestes Einkomponenten-Beschichtungsmittel (1K-system), welches (A) mindestens ein blockiertes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel und (B) mindestens ein Bindemittel mit funktionellen Gruppen, welche mit Isocyanatgruppen reagieren, enthält, sowie dessen Verwendung.

Unter Einkomponenten-Beschichtungsmittel - kurz 1K-Systeme genannt - werden Beschichtungsmittel verstanden, worin die Vernetzungsmittel (A) und die Bindemittel (B) nebeneinander vorliegen und unter den Lagerungsbedingungen nicht, sondern erst bei höheren Temperaturen miteinander reagieren. Im Gegensatz zu sogenannten Zweikomponenten-Beschichtungsmitteln, welche Gebinde aus zwei verschiedenen, separat hergestellten und gelagerten Lackkomponenten enthalten, die stets in Verbindung miteinander gehandelt werden, müssen sie nicht von einem Anwender, welcher aus einem Beschichtungsmittel eine Beschichtung fertigen will, vor der Herstellung der Beschichtung erst zu dem Beschichtungsmittel gemischt und dann möglichst rasch verarbeitet werden.

Solche 1K-Systeme sind u.a. zur Herstellung von Decklacken gebräuchlich. Unter dem Begriff Decklacke werden hierbei Lacke verstanden, die zur Herstellung der obersten Lackschicht verwendet werden. Die oberste Lackschicht kann dabei einschichtig oder mehrschichtig, insbesondere zweischichtig, sein. Zweischichtige Decklackierungen bestehen aus einer pigmentierten Basislackschicht und einer auf der Basislackschicht aufgetragenen unpigmentierten oder nur mit transparenten Pigmenten pigmentierten Klarlackschicht. Zweischichtlackierungen werden heute nach dem Naß-in-Naß-Verfahren hergestellt, bei dem ein pigmentierter Basislack vorlackiert wird und die so erhaltene Basislackschicht ohne Einbrennschritt mit einem Klarlack überlackiert und anschließend Basislackschicht und Klarlackschicht zusammen gehärtet werden. Dieses

- 5 Verfahren ist ökonomisch sehr vorteilhaft, stellt aber hohe Anforderungen an den Basislack und den Klarlack. Der auf den noch nicht gehärteten Basislack applizierte Klarlack darf die Basislacksschicht nicht anlösen oder sonstwie stören, weil sonst Lackierungen mit schlechtem Aussehen erhalten werden. Dies gilt insbesondere für Lackierungen, bei denen Basislacke, die Effektpigmente (z.B. Metallpigmente, insbesondere Aluminiumflakes, oder Perlglanzpigmente) enthalten, eingesetzt werden.

- Kratzfeste 1K-Systeme, welche außerdem noch eine gute Säurebeständigkeit aufweisen, sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/22969 bekannt.
- 15 Die hohe Kratzfestigkeit und Säurebeständigkeit resultiert hier aus der Verwendung einer Kombination von 4-Hydroxybutylacrylat- und/oder -methacrylat sowie von speziellen neutralen, d. h. hydroxyl- und säuregruppenfreien, olefinisch ungesättigten Monomeren, sodaß diese bekannten 1K-Systeme stofflich nicht so breit variiert werden können, wie es im Hinblick
- 20 auf die unterschiedlichen Anforderungen des Marktes wünschenswert wäre.

- DE 195 05 351 A1 beschreibt zur Verwendung in 1-K-Lacken geeignete Isocyanurat-Polyisocyanate, die durch Trimerisierung von 1,3-Diisocyanatoalkanen mit tran-ständigen Isocyanatgruppen dargestellt werden. Die
- 25 in der DE 195 05 351 beschriebenen Isocyanate, stellen bekannte Isocyanate dar, deren Isocyanatgruppen nicht über Alkyl- oder Ethergruppen von der Ringstruktur getrennt sind und sind daher stofflich nicht breit variiert.

- Die aus der DE 195 19 396 A1 bekannten blockierten Polyisocyanurate, eignen sich als Härterkomponenten für höherfunktionelle OH-Gruppen enthaltende
- 30 Verbindungen. Die DE 195 19 396 beschreibt jedoch ebenfalls keine Isocyanate, deren Isocyanatgruppen über Alkyl- oder Ethergruppen von der Ringstruktur getrennt sind. Somit ist auch durch diese Isocyanurate keine allzu große stoffliche Variabilität gegeben.

- DE 196 50 044 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von oximblockierten
- 35 Lackpolyisocyanaten, die sich als Härter für 1-K-Polyurethanlacke eignen, wobei

- 5 jedoch bei der Herstellung monoblockierte Diisocyanate eingesetzt werden. Auch diese Isocyanate sind jedoch in ihrer Variabilität deutlich begrenzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, neue kratzfeste und säurebeständige 1K-Systeme vorzuschlagen, welche stofflich breit variiert und
10 daher den Bedürfnissen des Marktes hervorragend angepaßt werden können, ohne daß hierbei ihre Kratzfestigkeit und Säurebeständigkeit in Mitleidenschaft gezogen werden.

Demgemäß wurde das neue Einkomponenten-Beschichtungsmittel gefunden,
15 welches (A) mindestens ein blockiertes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel und (B) mindestens ein Bindemittel mit funktionellen Gruppen, die mit Isocyanatgruppen reagieren, enthält und welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es sich bei dem blockierten Polyisocyanat (A) um

- 20 A1) das vollständig blockierte Derivat eines Polyisocyanats (a1), welches mindestens eine Diisocyanat-Struktureinheit enthält, die

a11) eine ungesättigte bzw. aromatische oder nicht aromatische Ringstruktur mit 5 - 10 Ringatomen und

25

a12) zwei an die Ringstruktur gebundene Isocyanatgruppen

aufweist, wobei

30

a13) im Falle einer nicht aromatischen Ringstruktur

a131) beide Isocyanatgruppen über lineares C₁-C₉-Alkyl und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl oder

5 a132) eine Isocyanatgruppe direkt und die andere
Isocyanatgruppe über lineares C₂-C₉-Alkyl oder lineares
C₂-C₁₀ Etheralkyl

mit der Ringstruktur verbunden ist oder sind und

10

a14) im Fall einer ungesättigten oder aromatischen Ringstruktur
mindestens eine der beiden Isocyanatgruppen über lineares C₂-C₉-
Alkyl und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl, welche beiden Reste
keine benzyllischen Wasserstoffatome aufweisen, mit der
15 Ringstruktur verbunden ist oder sind;

oder um

A2) das vollständig blockierte Derivat eines Oligomeren (a2) des
20 Polyisocyanats (a1) mit 2 bis 10 Isocyanateinheiten, insbesondere das
vollständig blockierte Derivat eines Trimeren (a2);

handelt.

25 Im folgenden wird das neue Einkomponenten-Beschichtungsmittel der Kürze
halber als "erfindungsgemäßes 1K-System" bezeichnet.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend, daß die Aufgabe, die
der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, durch die Verwendung blockierter
30 Polyisocyanate mit speziellen Struktureinheiten gelöst werden konnte. Noch mehr
überraschend war, daß der erfindungsgemäße Erfolg nicht mehr an die
Verwendung von Bindemitteln gebunden war, welche ganz spezielle
Kombinationen von Monomeren einpolymerisiert enthalten.

- 5 Der erfindungswesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen 1K-Systems ist das blockierte Polyisocyanat (A).

Das erfindungsgemäß zu verwendende blockierte Polyisocyanat (A) ist das vollständig blockierte Derivat eines Polyisocyanat (a1). Dieses Polyisocyanat
10 (a1), das als Edukt für die Herstellung des blockierten Polyisocyanats (A1) dient, weist mindestens eine Diisocyanat-Struktureinheit mit einer speziellen Struktur auf. Zwar kann das Polyisocyanat (a1) zwei oder mehr dieser Diisocyanat-Struktureinheiten aufweisen, indes hat es sich bewährt, nur eine zu verwenden.

- 15 Die Diisocyanat-Struktureinheit weist folgende wesentlichen Merkmale auf:

a11) Eine ungesättigte bzw. aromatische oder eine nicht aromatische Ringstruktur mit 5 - 10 Ringatomen und

- 20 a12) zwei an die Ringstruktur gebundene Isocyanatgruppen.

Im Falle (a13) einer nicht aromatischen Ringstruktur sind (a131) beide Isocyanatgruppen über lineares C₁-C₉-Alkyl und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl mit der Ringstruktur verbunden. Alternativ hierzu ist (a132) eine Isocyanatgruppe
25 direkt und die andere Isocyanatgruppe über lineares C₂-C₉-Alkyl und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl mit der Ringstruktur verknüpft.

Im Fall (a14) einer ungesättigten oder aromatischen Ringstruktur ist oder sind mindestens eine der beiden Isocyanatgruppen über lineares C₂-C₉-Alkyl oder
30 lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl, welche beiden Reste keine benzyllischen Wasserstoffatome aufweisen, mit der Ringstruktur verbunden.

Bezüglich der Diisocyanat-Struktureinheit des Polyisocyanats (A1) bestehen verschiedene Möglichkeiten der weiteren Ausbildung, die folgend beschrieben
35 werden.

5

Bei der Ringstruktur kann es sich grundsätzlich um Heteroringe handeln. Dann enthält die Ringstruktur neben C-Atomen auch davon verschiedene Ringatome, wie beispielsweise N-Atome, O-Atome oder Si-Atome. Hierbei kann es sich um gesättigte oder ungesättigte bzw. aromatische Heteroringe handeln. Beispiele geeigneter gesättigter Heteroringe sind die Silacyclopentan-, Silacyclohexan-, Oxolan-, Oxan-, Dioxan-, Morpholin-, Pyrrolidin-, Imidazolidin-, Pyrazolidin-, Piperidin- oder Chinuklidinringe. Beispiele geeigneter ungesättigter bzw. aromatischer Heteroringe sind Pyrrol-, Imidazol-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin- oder Triazinringe. Bevorzugt ist es, wenn die Ringstruktur aus C-Atome besteht.

Die Ringstruktur kann brückenfrei sein. In dem Fall, daß die Ringstruktur ein bicyclisches Terpen-Grundgerüst, Decalin, Adamantan oder Chinuklidin ist, können jedoch Brücken enthalten sein. Beispiele geeigneter Terpen-Grundgerüste sind Caran-, Norcaran-, Pinan-, Camphan- oder Norbonan-Grundgerüste.

Die Wasserstoffatome einer Diisocyanat-Struktureinheit, insbesondere der Ringstruktur, können durch Gruppen oder Atome substituiert sein, welche weder mit Isocyanaten noch mit dem nachstehend beschriebenen Bindemittel (B) reagieren. Beispiele geeigneter Gruppen sind Nitro-, Alkyl-, Cycloalkyl-, Perfluoralkyl-, Perfluorcycloalkyl- oder Arylgruppen. Beispiele geeigneter Atome sind Halogenatome, insbesondere Fluor.

Vorteilhafterweise besteht die Ringstruktur aus 6 C-Atomen, insbesondere in Form von Cyclohexan oder Benzol.

Beispiele für geeignetes lineares C₁-C₉-Alkyl sind Methylen- oder Ethylen- sowie Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa- oder Nonamethylenreste, insbesondere Methylenreste.

35

- 5 Die linearen C₂-C₁₀-Etheralkyle sind entweder über die Sauerstoffatome oder über die darin enthaltenen Alkandiylreste mit der Ringstruktur verbunden. Vorzugsweise sind sie über die Sauerstoffatome hiermit verbunden. Die Indices 2 bis 10 bedeuten, daß 2 bis 10 C-Atome in den Etheralkylen enthalten sind.
- 10 Die Etheralkyle können nur 1 Sauerstoffatom enthalten. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn 2 bis 10, insbesondere 2 bis 5 Sauerstoffatome in der Kette vorhanden sind. Dann befinden sich 1 oder mehr, insbesondere aber 2, C-Atome zwischen 2 Sauerstoffatomen.
- 15 Beispiele geeigneter C₂-C₁₀-Etheralkyle sind
-(O-CH₂)_m-, worin m = 1 bis 10,
-(O-C₂H₄)_p-, worin p = 1 bis 5,
-(O-C₃H₆)_q-, worin q = 1 bis 3 oder
-(O-C₄H₈)_r-, worin r = 1 bis 2.
- 20 Wenn das Polyisocyanat (a1) zumindest eine Diisocyanat-Struktureinheit mit einem nicht aromatischen Ringsystem, insbesondere Cyclohexan, enthält, können beide Isocyanatgruppen über -CH₂-, vorzugsweise an die Positionen 1 und 3 des Ringsystems gebunden sein. Es ist aber auch eine Bindung an die Positionen 1,2
- 25 und 1,4 möglich. Die Diisocyanat-Struktureinheit bzw. das Polyisocyanat (a1) hat dann beispielsweise die Formel C₆H₈(-CH₂-NCO)₂, worin die Isocyanatomethylenreste in 1,3-, 1,2- und 1,4-Stellung zueinander stehen.
- Es ist aber auch möglich, daß eine der beiden Isocyanatgruppen unmittelbar an
- 30 ein Ringatom eines nicht aromatischen Ringsystems, insbesondere Cyclohexan, gebunden ist und daß die zweite Isocyanatgruppe über C₂-C₉-Alkyl, insbesondere C₃-Alkyl an eine weiteres Ringatom, vorzugsweise in 1,2-Konfiguration, gebunden ist. Die Diisocyanat-Struktureinheit bzw. das Polyisocyanat (a1) hat dann beispielsweise die Formel C₆H₈(-NCO)(-C₃H₆-NCO), worin die

- 5 Isocyanat- und die Isocyanatotrimethylengruppe in 1,2-Stellung zueinander stehen.

Wenn das Polyisocyanat (a1) zumindest eine Diisocyanat-Struktureinheit mit einem ungesättigten oder aromatischen Ringsystem, insbesondere Benzol, ent-
10 hält, können beide Isocyanatgruppen über C₂-C₉-Alkyl hiermit verbunden sein. Wesentlich ist, daß die Alkandiylreste keine benzyllischen Wasserstoffatome enthalten, sondern an deren Stelle Substituenten R¹ und R² tragen, welche weder mit Isocyanaten noch mit den Bindemitteln (B) reagieren. Beispiele geeigneter Substituenten R¹ und R² sind C₁-C₁₀-Alkyl, Aryl- oder Halogen, vorzugsweise -
15 CH₃.

Beispiele geeigneter Alkandiylgruppen sind demnach -CR¹R²-(CH₂)_n-, worin n = 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, und R¹ und R² = die vorstehend angegebenen Substituenten.

20

Die vorstehend beschriebenen Alkandiylgruppen sind vorzugsweise an die Positionen 1 und 3 des Benzolrings gebunden. Es ist indes auch in diesem Fall eine Bindung an die Positionen 1,2 und 1,4 möglich. Die Diisocyanat-Struktureinheit bzw. das Polyisocyanat (a1) hat dann beispielsweise die Formel
25 C₆H₄(-C(CH₃)₂-C₂H₄-NCO)₂, worin die 3-Isocyanato-1,1-dimethyl-prop-1-yl-Reste in 1,2-, 1,3- und 1,4-Stellung zueinander stehen.

Die beiden Isocyanatgruppen können indes auch über die vorstehend beschriebenen C₂-C₁₀-Etheralkyle mit dem ungesättigten oder aromatischen
30 Ringsystem, insbesondere Benzol, verbunden sein. Erfindungsgemäß ist es wesentlich, daß die Etheralkyle keine benzyllischen Wasserstoffatome tragen. Dies kann im Falle, daß die Etheralkyle über C-Atome mit dem aromatischen Ringsystem verknüpft sind, dadurch erreicht werden, daß die benzyllischen C-Atome die vorstehend beschriebenen Substituenten R¹ und R² tragen. Wenn die

5 Etheralkyle über Sauerstoffatome mit dem aromatischen Ringsystem verknüpft sind, sind keine benzyllischen Wasserstoffatome vorhanden, weswegen diese Variante bevorzugt wird.

Es ist auch hier möglich, daß eine der beiden Isocyanatgruppen unmittelbar an
10 ein Ringatom eines ungesättigten oder aromatischen Ringsystems, vorzugsweise eines Benzolrings, gebunden ist und daß die zweite Isocyanatgruppe beispielsweise über C₂-C₉-Alkyl, welches keine benzyllischen Wasserstoffatome aufweist, an ein weiteres Ringatom, vorzugsweise in 1,2-Konfiguration, gebunden ist. Die Diisocyanat-Struktureinheit bzw. das Polyisocyanat (a1) hat
15 dann beispielsweise die Formel C₆H₄(-NCO)(-C(CH₃)₂-(CH₂)₂-NCO), worin die Isocyanatgruppe und der 3-Isocyanato-1,1-dimethyl-prop-1-yl-Rest in 1,2-, 1,3- und 1,4-Stellung zueinander stehen.

Anstelle des Polyisocyanats (a1) kann indes auch ein Oligomer (a2) des
20 Polyisocyanats (a1) als Edukt zur Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden vollständig blockierten Derivats (A2) verwendet werden. Die hierzu verwendeten Oligomere (a2) haben vorteilhafterweise eine NCO-Funktionalität von 2,0 - 5,0, vorzugsweise von 2,2 - 4,0, insbesondere von 2,5 - 3,8.

25 Das Oligomer (a2) wird hergestellt aus dem Polyisocyanat (a1), wobei vorteilhafterweise 2-10 Monomereinheiten umgesetzt werden und wobei die Trimerisierung besonders bevorzugt wird. Die Oligomerisierung und Trimerisierung kann mit Hilfe üblicher und bekannter geeigneter Katalysatoren
30 zur Bildung von Uretidion-, Biuret-, Isocyanurat-, Iminooxadiazindion-, Harnstoff-, Urethan- und/oder Allophanatgruppen führen. Eine Oligomerisierung ist aber auch möglich durch Umsetzung mit niedermolekularen Polyolen wie Trimethylolpropan oder Homotrimethylolpropan, Glycerin, Neopentylglykol, Dimethylolcyclohexan, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 2-
35 Methyl-2-propylpropandiol-1,3, 2-Ethyl-2-butylpropandiol-1, 3,2,2,4-

- 5 Trimethylpentandiol-1,5 und 2,2,5-Trimethylhexandiol-1,6, die, sofern erforderlich, ggf. partiell ethoxyliert und/oder propoxyliert oder anderweitig hydrophiliert sind.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden blockierten
10 Polyisocyanate (A1) und (A2) werden die Polyisocyanate (a1) und (a2) in üblicher und bekannter Weise mit Blockierungsmitteln umgesetzt.

Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

15

- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorphenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- 20 ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder
25 Acetylaceton;
- iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether,
30 Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-
35 Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;

- 5
- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- 10 vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- 15 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- 20 x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylen-thioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- 25 xii) Imine wie Ethylenimin;
- xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- 30 xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder
- 35 Allylmethacrylohydroxamat; oder

5

xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie

Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

10

Die erfindungsgemäß zu verwendenden blockierten Polyisocyanate (A1) und/oder (A2) können die einzigen Vernetzungsmittel (A) sein, welche in dem erfindungsgemäßen 1K-System vorliegen.

15

Indes können noch übliche und bekannte Vernetzungsmittel Mengen mitverwendet werden, welche das durch die erfindungsgemäß zu verwendenden blockierten Polyisocyanate (A1) und/oder (A2) hervorgerufene vorteilhafte Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen 1K-Systeme nicht nachteilig beeinflussen, sondern in vorteilhafter Weise weiter variieren.

20

Beispiele geeigneter üblicher und bekannter Vernetzungsmittel sind alle vollständig blockierten monomeren Polyisocyanate und/oder ihre Trimere und/oder Oligomere, welche von der Fachwelt als Lackpolyisocyanate bezeichnet werden. Diese weisen aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder

25

aromatisch gebundene Isocyanatgruppen auf. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül verwendet.

30

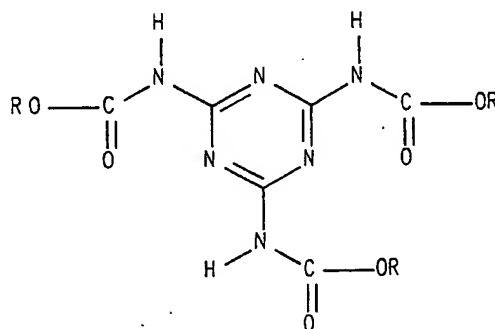
Beispiele für Isocyanate dieser Art sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seiten 61 bis 70, W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, der europäischen Patentschrift EP-A-0 101 832 oder den US-Patentschriften US-A-3,290,350, US-A-4,130,577 und US-A-4,439,616 beschrieben.

- 5 Beispiele geeigneter bekannter Polyisocyanate sind Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylidiisocyanat, 1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol (Tetramethylxylyliden-diisocyanat), Bisphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat, Di-phenylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclopentylidiisocyanat, Cyclohexylidiisocyanat, Methyl-cyclohexylendiisocyanat, 10 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat.
- 15 Geeignet sind auch die üblichen und bekannten vollständig blockierten isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion der vorstehend genannten Polyole mit einem Überschuß an diesen Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind. Es können auch die üblichen und bekannten vollständig blockierten Isocyanurat-, Biuret-, 20 Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoffgruppen und/oder Uret-diongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit den vorstehend genannten Polyolen erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, 25 insbesondere Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Tetramethylendiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten als Edukte eingesetzt. Ganz beson- 30 ders bevorzugt werden Gemische aus Uret-dion-, Isocyanurat- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, als Edukte eingesetzt.

5 Beispiele geeigneter Blockierungsmitteln sind die vorstehend genannten.

Weitere Beispiele für geeignete übliche und bekannte Vernetzungsmittel sind Polyepoxide, insbesondere alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis
 10 Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol
 ® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerol-
 15 polyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

Als Vernetzungsmittel können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der Formel



20

eingesetzt werden.

25 Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

- 5 Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.
- 10 Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, verwendbar. Hierbei kann jedes für Decklacke oder transparente Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels
- 15 Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207,
- 20 beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter üblicher und bekannter Vernetzungsmittel sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid oder Siloxane, insbesondere

25 Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen 1K-Systems ist mindestens ein Bindemittel (B) auf Basis von Polymeren, welche funktionelle Gruppen enthalten, die mit Isocyanatgruppen reagieren.

30

Beispiele erfindungsgemäß gut geeigneter Bindemittel (B) sind Polyacrylate, Polyester, Polyurethane, acrylierte Polyurethane oder acrylierte Polyester, insbesondere aber Polyacrylate.

- 5 Ein Beispiel für eine erfindungsgemäß besonders gut geeignete funktionelle Gruppe ist die Hydroxylgruppe.

Beispiele für erfindungsgemäß besonders gut geeignete Bindemittel (B) sind die Polyacrylatharze (B) mit einer OH-Zahl im Bereich 20 - 400, insbesondere im
10 Bereich 60 - 250, speziell im Bereich 80 - 200.

Insbesondere für Klarlacke werden vorzugsweise Polyacrylatharze (B) eingesetzt, die Hydroxylzahlen von 40 bis 240, vorzugsweise 60 bis 210, ganz besonders bevorzugt 100 bis 200, Säurezahlen von 0 bis 35 und bevorzugt 0 bis 23,
15 Glasübergangstemperaturen von -35 bis +70 °C und bevorzugt -20 bis +40 °C, sowie zahlenmittlere Molekulargewichte M_n von 1500 bis 30.000, bevorzugt 2000 bis 15.000, ganz besonders bevorzugt 2500 bis 10.000 aufweisen, wobei das Verhältnis M_w/M_n zwischen 1,2 und 5,0, vorzugsweise 1,2 und 4,0 liegt.

20 Die Glasübergangstemperatur der Polyacrylatharze (B) wird durch Art und Menge der eingesetzten Monomere bestimmt. Die Auswahl der Monomeren kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel, mit der die Glasübergangstemperaturen von Polyacrylatharzen näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

25

$$\begin{aligned} n &= x \\ 1/T_g &= \sum_{n=1}^x W_n / T_{g_n}; \quad \sum_{n=1}^x W_n = 1 \\ n &= 1 \end{aligned}$$

30

T_g = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes
 W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers
 T_{g_n} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

35 x = Anzahl der verschiedenen Monomeren

5

Maßnahmen zur Steuerung des Molekulargewichtes (z.B. Auswahl entsprechender Polymerisationsinitiatoren, Einsatz von Kettenübertragungsmitteln usw.) gehören zum Fachwissen des Durchschnittsfachmanns und müssen hier nicht näher erläutert werden.

10

Ebenso gehören Maßnahmen zur Steuerung des Molekulargewichtes (z.B. Auswahl entsprechender Polymerisationsinitiatoren, Einsatz von Kettenübertragungsmitteln usw.) zum Fachwissen des Durchschnittsfachmanns und müssen hier nicht näher erläutert werden.

15

Besonders bevorzugt werden Polyacrylatharze (B) eingesetzt, die erhältlich sind durch Polymerisation in einem organischen Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators und ggf. in Gegenwart von Reglern von

20

b1) einem von (b2), (b3), (b4), (b5), (b6) und (b7) verschiedenen, mit (b2), (b3), (b4), (b5), (b6) und (b7) copolymerisierbaren, im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

25

b2) einem mit (b1), (b3), (b4), (b5), (b6) und (b7) copolymerisierbaren, von (b5) verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

30

b3) gegebenenfalls einem mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragenden, mit (b1), (b2), (b4), (b5), (b6) und (b7) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

35

5 b4) gegebenenfalls einem oder mehreren vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen,

b5) gegebenenfalls mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung
10 verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül (z.B. die unter den Namen Cardura® im Handel erhältlichen Glycidylester) oder anstelle des Umsetzungsproduktes einer äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung
15 verzweigten Monocarbonsäure (z.B. die unter den Namen Cardura® im Handel erhältlichen Glycidylester) mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird,

b6) gegebenenfalls einem mit (b1), (b2), (b3), (b4), (b5) und (b7)
20 copolymerisierbaren Polysiloxanmakromonomer sowie

b7) gegebenenfalls einem mit (b1), (b2), (b3), (b4), (b5) und (b6)
copolymerisierbaren, von (b1), (b2), (b3), (b4), (b5) und (b6)
verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien, ethylenisch
25 ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

wobei (b1), (b2), (b3), (b4), (b5), (b6) und (b7) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (B) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und das gewünschte Molekulargewicht aufweist.

30

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze (B) kann als Komponente (b1) jeder mit (b2), (b3), (b4), (b5), (b6) und (b7) copolymerisierbare, im wesentlichen säuregruppenfreie Ester der (Meth)acrylsäure oder ein Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt
35 werden, insbesondere (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20

- 5 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; oder cycloaliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; oder
- 10 Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 550 oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte Hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäurederivate;
- 15 Als Komponente (b2) können mit (b1), (b3), (b4), (b5), (b6) und (b7) copolymerisierbare und von (b5) verschiedene, ethylenisch ungesättigte Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden Hydroxyalkylester der Acrylsäure,
- 20 Methacrylsäure oder einer anderen α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure genannt. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Komponente (b2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die
- 25 Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern bzw. epsilon-caprolactonmodifizierten Hydroxyalkylestern eingesetzt.
- 30 Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, Methylpropan-1,3-diol-mono(meth)acrylat Hydroxystearylacrylat und Hydroxystearylmethacrylat
- 35 genannt. Entsprechende Ester von anderen ungesättigten Säuren, wie z.B.

- 5 Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu etwa 6 C-Atomen pro Molekül, können auch eingesetzt werden.

Ferner können als Komponente (b2) auch olefinisch ungesättigte Polyole eingesetzt werden. Geeignete Polyacrylatharze (B) werden ebenfalls erhalten,
10 wenn als Komponente (b2) zumindest teilweise Trimethylolpropanmonoallylether eingesetzt wird. Der Anteil an Trimethylolpropanmonoallylether beträgt üblicherweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (b1) bis (b7). Daneben ist es aber auch möglich, 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur
15 Herstellung des Polyacrylatharzes(b) eingesetzten Monomeren, Trimethylolpropanmonoallylether zum fertigen Polyacrylatharz (B) zuzusetzen. Die olefinisch ungesättigten Polyole, wie insbesondere Trimethylolpropanmonoallylether, können als alleinige hydroxylgruppenhaltige Monomere, insbesondere aber anteilmäßig in Kombination mit anderen der
20 genannten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren (b2), eingesetzt werden.

Als fakultative Komponente (b3) kann jedes mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende, mit (b1), (b2), (b4), (b5), (b6) und (b7) copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomer oder
25 ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (b3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt.
30 Weiterhin können beispielsweise ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (b3) eingesetzt werden.
Als Komponente (b3) können auch Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und
35 Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester eingesetzt werden.

5

Als fakultative Komponente (b4) werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole und Vinyltoluol, eingesetzt.

Als fakultative Komponente (b5) wird das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül eingesetzt. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (b5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versaticsäure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen "Cardura E10" im Handel erhältlich.

Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

5 Als fakultative Komponente (b6) werden Polysiloxanmakromonomere verwendet, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-
10 38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A-37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar sind durch Umsetzung
15 hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

Als fakultative Komponente (b7) können alle mit (b1), (b2), (b3), (b4), (b5) und
20 (b6) copolymerisierbaren, von (b1), (b2), (b3), (b4), (b5) und (b6) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren eingesetzt werden.

Als Komponente (b7) können ein oder mehrere Vinylester von in alpha-Stellung
25 verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül eingesetzt werden. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie
30 Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe
35 sind z.B. Propylentriemer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester

- 5 können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt.

Des weiteren kommen als Monomere (b7) Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, 10 Cylopentadien oder Dicyclopentadien; (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid; Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, 15 Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure; Nitrile wie Acrylnitril oder Methacrylnitril; oder Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie Vinylacetat, 20 Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; in Betracht.

Beispiele für weitere gut geeignete Poylacrylatharze (B) sind aus den europäischen Patentschriften EP-A-0 666 780 oder EP-A-0 767 185 oder den US- 25 Patentschriften US-A-5,480,943, 5,475,073 oder 5,534,598 bekannt.

Die Copolymerisation der vorstehend beschriebenen Monomeren weist keine methodische Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder 30 diskontinuierlichen Copolymerisation in Masse, Lösung, Kohlendioxid oder Emulsion unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren oder Taylorreaktoren.

5 Beispiele geeigneter Coolymerisationsverfahren werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742 oder WO 82/02387 beschrieben.

Taylorreaktoren sind vorteilhaft und werden deshalb bevorzugt verwendet.

10

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den
15 Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω_i des Innenzylinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl Ta , charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität ν des Fluids im
20 Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzylinders r_i , dem inneren Radius des Außenzylinders r_a und der Spaltbreite d , der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

$$Ta = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (I)$$

25

mit $d = r_a - r_i$.

Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus. Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzylinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd
30 entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.

35

5 Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzylinders mit ruhendem Außenzylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzylinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die
10 Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.

15 Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter
20 Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.

Von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und
25 einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß
30 auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d.h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.

Als (Co)Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende
35 Initiatoren eingesetzt. Initiatorenart und -menge werden üblicherweise so gewählt,

5 daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt. Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, z.B. Di-tert.-Butylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid und Dicumylperoxid, Hydroperoxide, z.B. Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid, Perester, z.B. tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, 10 tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat und tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, oder Bisazoverbindungen wie Azobisisobutyronitril.

Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung und Polymerisationsinitiatoren, evt. Mitverwendung von 15 Molekulargewichtsreglern, z.B. Mercaptane, Thioglykolsäureester, alpha-Diphenylether, Nitroxylradikalgruppen enthaltende Verbindungen oder Chlorwasserstoff) werden so ausgewählt, daß insbesondere die Polyacrylatharze (B) ein zahlenmittleres Molekulargewicht wie vorstehend angegeben (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als 20 Eichsubstanz) aufweisen.

Für das Verfahren ist es von Vorteil, die Copolymerisation in hydroxylgruppenhaltigen Reaktiverdünnern für thermisch härtbare Beschichtungsmittel durchzuführen.

25

Es kommen alle Reaktiverdünnern als Reaktionsmedium in Betracht, welche bei den bekannten Vernetzungsreaktionen zwischen den Hydroxylgruppen der Bindemittel (B) und den blockierten Isocyanatgruppen des erfindungsgemäß zu verwendenden Vernetzungsmittels (A) in das Bindemittel (B) eingebaut werden 30 und welche die Copolymerisation nicht be- oder gar verhindern. Der Fachmann kann daher die jeweils geeigneten Reaktiverdünnern mit Hilfe seines allgemeinen Fachwissens, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche, auswählen.

5 Beispiele geeigneter Reaktiverdünner sind oligomere Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung erhältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7- Oxanorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C₅-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 400
10 bis 1000 und ein massenmittleres Molekulargewicht Mw von 600 bis 1100 auf;

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, insbesondere Diethyloctandiole.

20

Weitere Beispiele zu verwendender Polyole sind hypervverzweigte Verbindungen mit einer tetrafunktionellen Zentralgruppe, abgeleitet von Ditrिमethylolpropan, Diglycerin, Ditrिमethyloläthan, Pentaerythrit, Tetrakis(2-hydroxyethyl)methan, Tetrakis(3-hydroxypropyl)methan oder 2,2-Bis-hydroxymethyl-butandiol-(1,4)
25 (Homopentaerythrit). Die Herstellung dieser Reaktivverdünner kann nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung hypervverzweigter und dendrimer Verbindungen erfolgen. Geeignete Synthesemethoden werden beispielsweise in den Patentschriften WO 93/17060 oder WO 96/12754 oder in dem Buch von G. R. Newkome, C. N. Moorefield und F. Vögtle, "Dendritic
30 Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, New York, 1996, beschrieben.

Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen 1K-Systeme noch bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Bindemittel (B) eines oder mehrerer von
35 (B) verschiedener, hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel, wie lineare und/oder

5 verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate, Polyester, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, (Meth)Acrylatdiole oder Polyharnstoffe enthalten.

10 Desweiteren können die erfindungsgemäßen 1K-Systeme je nach Verwendungszweck UV-Absorber; Radikalfänger; Katalysatoren für die Vernetzung, insbesondere metallorganische Verbindungen, vorzugsweise Zinn und/oder wismutorganische Verbindungen oder tertiäre Amine; Rheologiemittel, insbesondere die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0
15 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; Pigmente und Füllstoffe jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente wie Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Carbonylpigmente, Dioxazinpigmente, Titandioxid, Farbruß, Eisenoxide oder Chrom- bzw. Kobaltoxide, Effektpigmente wie Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente, und Perlglanzpigmente oder
20 Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, reaktive und inerte Nanopartikel, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl; Slipadditive; Polymerisationsinhibitoren; Entschäumer; Verlaufsmittel oder filmbildende
25 Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate; oder andere in Beschichtungsmitteln, Klebstoffen oder Dichtungsmassen üblicherweise eingesetzten Additive enthalten.

Dienen die erfindungsgemäßen 1K-Systeme der Herstellung von Klarlacken, sind hierin selbstverständlich keine optisch deckenden, sondern entweder keine oder
30 nur transparente Füllstoffe und Pigmente enthalten.

Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße 1K-System, bezogen auf seine Gesamtmenge, bis zu 40 Gew.-% Bestandteile enthalten, welche mit aktinischem Licht, insbesondere UV-Strahlung, und/oder Elektronenstrahlung härtbar sind.

- 5 Dies bietet den Vorteil, daß das erfindungsgemäßen 1K-System sowohl thermisch
härtbar als auch strahlenhärtbar sind.

Als Bestandteile dieser Art kommen grundsätzlich alle mit aktinischem Licht
und/oder Elektronenstrahlung härtbaren niedermolekularen, oligomeren und
10 polymeren Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise auf dem Gebiet der
UV-härtbaren oder mit Elektronenstrahlung härtbaren Beschichtungsmittel
verwendet werden. Diese strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel enthalten
üblicherweise mindestens ein, bevorzugt mehrere strahlenhärtbare Bindemittel,
insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Präpolymerer und/oder
15 ethylenisch ungesättigter Oligomerer, gegebenenfalls einen oder mehrere Reak-
tivverdünner sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Photoinitiatoren.

Vorteilhafterweise werden die strahlenhärtbaren Bindemittel als Bestandteile
verwendet. Beispiele geeigneter strahlenhärtbarer Bindemittel sind
20 (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate,
Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate,
Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden
Methacrylate. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen
Struktureinheiten sind. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder
25 Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate,
eingesetzt.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, daß das erfindungsgemäße 1K-System,
insbesondere zu seiner Verwendung als Beschichtungsmittel, so ausgewählt wird,
30 daß das ausgehärtete 1K-System, insbesondere der erfindungsgemäße Klarlack,
im gummielastischen Bereich einen Speichermodul E' von mindestens $10^{7,6}$ Pa,
bevorzugt von mindestens $10^{8,0}$ Pa, besonders bevorzugt von mindestens $10^{8,3}$
Pa, und einen Verlustfaktor bei 20 °C von maximal 0,10, bevorzugt von maximal
0,06, aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan\delta$ mit der
35 Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit

5 einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden sind. Der Verlustfaktor $\tan\delta$ ist dabei definiert als der Quotient aus dem Verlustmodul E'' und dem Speichermodul E' .

Die Dynamisch-Mechanische Thermo-Analyse ist eine allgemein bekannte
10 Meßmethode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Beschichtungen und beispielsweise beschrieben in Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Elsevier, New York, 1978 und Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 31 bis 33.

15 Die Durchführung der Messungen kann beispielsweise mit den Geräten MK II, MK III oder MK IV der Firma Rheometrics Scientific erfolgen.

Der Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan\delta$ werden an homogenen freien
20 Filmen gemessen. Die freien Filme werden in bekannter Weise dadurch hergestellt, daß das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel auf Substrate appliziert und gehärtet wird, auf denen das Beschichtungsmittel nicht haftet. Als Beispiele für geeignete Substrate seien Glas, Teflon und insbesondere Polypropylen genannt. Polypropylen weist dabei den Vorteil einer guten Ver-
25 fügbarkeit auf und wird daher normalerweise als Trägermaterial eingesetzt.

Die Schichtdicke der zur Messung eingesetzten freien Filme beträgt dabei im allgemeinen $40 \pm 10 \mu\text{m}$.

30 Die spezielle Auswahl der erfindungsgemäßen 1K-Systeme über den Wert des Speichermoduls im gummielastischen Bereich und des Verlustfaktors bei 20°C der ausgehärteten 1K-Systeme ermöglicht dabei in einfacher Weise die Bereitstellung von erfindungsgemäßen 1K-Systemen mit einem weiter optimierten Eigenschaftsprofil einer sehr guten Kratzfestigkeit bei gleichzeitig
35 sehr guter Polierbarkeit, Chemikalien- und Feuchteresistenz sowie

5 Witterungsbeständigkeit, da beide Kenngrößen durch einfache DMTA-Messungen bestimmbar sind. Ferner weisen die resultierenden erfindungsgemäßen Klarlacke einen hohen Glanz und eine Säure- und Basebeständigkeit auf.

10 Die erfindungsgemäßen 1K-Systeme können nicht nur der Herstellung von Klarlacken und Decklacken dienen, sondern auch der von Klebstoffen und Dichtungsmassen.

Hierbei können sie grundsätzlich in Form von Folien, Pulvern, wäßrigen
15 Pulverslurries, lösemittelfreien Flüssigkeiten oder Schmelzen, als Lösung oder Dispersion in wäßrigen Medien oder auf konventioneller Basis, d. h. als Lösung in organischen Lösemitteln, wie sie auf dem Gebiet der Beschichtungsmittel, Klebstoffe und Dichtungsmassen üblich und bekannt sind, vorliegen und angewandt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die
20 erfindungsgemäßen 1K-Systeme auf konventioneller Basis vorliegen und angewandt werden.

Die Eigenschaften, welche die Bestandteile des erfindungsgemäßen 1K-Systems müssen, um für die jeweilige Anwendungs- und Applikationsform als
25 Beschichtungsmittel, Klebstoffe und Dichtungsmassen aufweisen geeignet zu sein, sind dem Fachmann geläufig. So wird er beispielsweise für die Herstellung von Pulvern feste, von lösemittelfreien Flüssigkeiten flüssige, von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen wasserlösliche oder wasserdispergierbare oder für Lösungen in organischen Lösemitteln entsprechend lösliche erfindungsgemäß zu
30 verwendende Vernetzungsmittel (A) oder Bindemittel (B) verwenden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen 1K-Systeme weist keine verfahrenstechnischen Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen Methoden wie das Zusammengeben der einzelnen Bestandteile und ihr
35 Vermischen unter Rühren angewandt.

5

Das erfindungsgemäße 1K-System wird vor allem zur Herstellung von beschichteten Formteilen, Verbundteilen oder komplexen Bauteilen, insbesondere Fahrzeugkarosserien, welche Folien, Glas, Holz, Papier und/oder Metall enthalten oder hieraus bestehen, durch Auftragen des Beschichtungsmittels, beispielsweise durch Coil Coating, auf den entsprechenden Formteilen, Verbundteilen oder

10 komplexen Bauteilen und Aushärten der resultierenden Beschichtung verwendet.

Das erfindungsgemäße 1K-System wird vorzugsweise zur Herstellung von Ein- oder Mehrschichtlackierungen und besonders bevorzugt zur Herstellung von

15 Decklacken eingesetzt. Es kann aber auch zur Herstellung eines über einer Basislackschicht zu applizierenden Klarlacks, beispielsweise eines Klarlacks einer nach dem naß-in-naß-Verfahren hergestellten Mehrschichtlackierung, bestimmt sein. Darüber hinaus kann es auch als Grundierung, Füller oder Unterbodenschutz verwendet werden. Selbstverständlich können die Kunststoffe

20 oder die anderen Substrate auch direkt mit dem Klarlack oder dem Decklack beschichtet werden.

25

Das erfindungsgemäße 1K-System wird vor allen bei der Serienlackierung von Fahrzeugkarosserien, insbesondere Automobilkarosserien, eingesetzt.

Der erfindungsgemäße Klebstoff dient zur Herstellung von verklebten Verbundteilen, welche Folien, Kunststoffe, Glas, Holz, Papier und/oder Metall enthalten oder hieraus bestehen, indem der Klebstoff auf der oder den zu verklebenden Oberfläche(n) einer Folie oder eines Kunststoff, Glas, Holz, Papier

30 und/oder Metall enthaltenden oder heraus bestehenden Formteils und/oder der oder den Oberfläche(n) des Teils, der hiermit verklebt werden soll, aufgetragen und gegebenenfalls vorgehärtet wird, wonach die betreffenden zu verklebenden Oberflächen in Kontakt gebracht werden und hiernach der Klebstoff ausgehärtet wird.

35

- 5 Die Applikation des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels und des erfindungsgemäßen Klebstoffs erfolgt im allgemeinen mit Hilfe üblicher Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Rakeln, Tauchen oder Streichen.

- Die erfindungsgemäße Dichtungsmasse dient der hermetischen Abdichtung der
- 10 Fugen in Verbundteilen und komplexen Bauteilen, insbesondere Fahrzeugkarosserien, welche aus unterschiedlichen Formteilen und Verbundteilen zusammengesetzt sind. Zu diesem Zweck wird die erfindungsgemäße Dichtungsmasse in die Fugen eingebracht, etwa durch Spritzen oder Gießen, und gegebenenfalls mit den ebenfalls verwendeten Beschichtungsmitteln und/oder
- 15 Klebstoffen thermisch gehärtet.

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel, Klebstoffe oder Dichtungsmassen werden vorzugsweise bei Temperaturen 100 bis zu 240 °C gehärtet. Besonders bevorzugt sind Temperaturen zwischen 100 und 180 °C. In speziellen
- 20 Anwendungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch tiefere Härtungstemperaturen von 100 bis 160 °C angewendet werden.

- Sofern die erfindungsgemäßen IK-Systeme Bestandteile enthalten, welche mit aktinischem Licht, insbesondere UV-Strahlung, und/oder Elektronenstrahlung
- 25 härter sind, geht der thermischen Härtung die Härtung durch Strahlung voraus oder nach. Die Härtung durch Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern wird in üblichen und bekannten Anlagen unter den Bedingungen durchgeführt, wie sie beispielsweise von R. Holmes in U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and
- 30 Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, oder von D. Stoye und W. Freitag (Editoren) in Paints , Coatings and Solvents, Second Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben werden.

5 Formteile, Verbundteile und komplexe Bauteile, welche Folien, Kunststoffe, Glas, Holz, Papier und/oder Metall enthalten oder hieraus bestehen und mindestens eine Schicht des ausgehärteten Bindemittels, mindestens eine Schicht des ausgehärteten Klebstoffs und/oder mindestens eine mit einer ausgehärteten erfindungsgemäßen Dichtungsmasse abgedichtete Fuge enthalten, weisen
10 gegenüber herkömmlichen Form-, Verbund- und Bauteilen hinsichtlich der Thermostabilität, Lichtbeständigkeit, Kratzfestigkeit und Wetterbeständigkeit deutliche Vorteile auf, so daß insgesamt eine längeren Lebensdauer resultiert.

Beispiele und Vergleichsversuche

15

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden blockierten blockierten Polyisocyanats (A1)

20

In ein 4l-Edelstahlreaktor mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Ölheizung und einem Zulaufgefäß für das Blockierungsmittel wurden 49,78 Gewichtsteile 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan und 9,77 Gewichtsteile Solventnaphta eingewogen und auf 50°C erhitzt. Innerhalb von vier Stunden wurden 25,44
25 Gewichtsteile Diethylmalonat, 6,38 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester und 0,15 Gewichtsteile Katalysatorlösung (Natriumhexanoat) gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufs wurden nochmals 0,15 Gewichtsteile Katalysatorlösung zugegeben. Im Anschluß daran wurde die Temperatur auf 70°C erhöht. Bei Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts mit von 5900 bis 6800
30 wurde 1 Gewichtsteil 1,4-Cyclohexyldimethanol während 30 Minuten bei 70°C unter Rühren zugegeben. Nach Erreichen eines isocyanat-Äquivalentgewichts von > 13.000 wurden 5 Gewichtsteile n-Butanol zugegebenn. Die Temperatur wurde dabei auf 50°C gesenkt, und das resultierende blockierte Polyisocyanat (A1) wurde mit 2 Gewichtsteilen n-Butanol auf einen theoretischen Festkörpergehalt
35 von 68% angelöst. Das so erhaltene blockierte Polyisocyanat (A1) wies einen

- 5 Festkörpergehalt von 65,4 Gew.-% (eine Stunde; 130°C) und eine Original-Viskosität von 53,6 dPAS auf.

Herstellbeispiel 2

- 10 **Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden blockierten Polyisocyanats (A2)**

In einem 4l-Edelstahlreaktor mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Ölheizung und einem Zulaufgefäß für das Blockierungsmittel wurden 49,78
15 Gewichtsteile des Isocyanurats von 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan und 9,77 Gewichtsteile Solventnaphtha eingewogen und auf 50 °C erhitzt. Innerhalb von vier Stunden wurden 25,44 Gewichtsteile Diethylmalonat, 6,38 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester und 0,15 Gewichtsteile Katalysatorlösung (Natriumethylhexanoat) gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufs
20 wurde nochmals 0,15 Gewichtsteile Katalysatorlösung zugegeben. Im Anschluß daran wurde die Temperatur auf 70 °C erhöht. Bei Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts mit von 5900 bis 6800 wurde 1 Gewichtsteil 1,4-Cyclohexyldimethanol während 30 Minuten bei 70 °C unter Rühren zugegeben. Nach Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von > 13.000 wurden 5
25 Gewichtsteile n-Butanol zugegeben. Die Temperatur wurde dabei auf 50 °C gesenkt, und das resultierende blockierte Polyisocyanats (A2) wurde mit 2 Gewichtsteilen n-Butanol auf einen theoretischen Festkörpergehalt von 68% angelöst. Das so erhaltene blockierte Polyisocyanats (A2) wies einen Festkörpergehalt von 65,4 Gew.-% (eine Stunde; 130 °C) und eine Original-
30 Viskosität von 53,6 dPas auf.

Herstellbeispiel 3

Die Herstellung eines herkömmlichen blockierten Polyisocyanats

5 In dem vorstehend beschriebenen 4l-Edelstahlreaktor wurden 40 Gewichtsteile Basonat^R HI 190 B/S (Isocyanurat auf der Basis von Hexamethyldiisocyanat der Firma BASF Akiengesellschaft) und 16,4 Gewichtsteile Solventnaphtha eingewogen auf 50 °C erhitzt. Innerhalb von vier Stunden wurden 26,27
10 Gewichtsteile Diethylmalonat, 6,5 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester und 0,3 Gewichtsteile Katalysatorlösung (Natriumethylhexanoat) gleichmäßig zudosiert. Im Anschluß daran wurde die Temperatur auf 70 °C erhöht. Bei Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts mit von 5900 bis 6800 wurden 103 Gewichtsteile 1,4-Cyclohexyldimethanol während 30 Minuten bei 70 °C unter Rühren zugegeben. Nach Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von ≥ 13.000
15 wurden 5 Gewichtsteile n-Butanol zugegeben. Die Temperatur wurde dabei auf 50 °C gesenkt, und das resultierende blockierte Polyisocyanats wurde mit 2 Gewichtsteilen n-Butanol auf einen theoretischen Festkörpergehalt von 68 Gew.-% angelöst. Das so erhaltene blockierte Polyisocyanat wiesen Festkörpergehalt von 55,4 Gew.-% (eine Stunde; 130 °C) und eine Original-Viskosität von 4,8 dPas
20 auf.

Herstellbeispiel 4

Die Herstellung eines weiteren herkömmlichen blockierten Polyisocyanats

25

In dem vorstehend beschriebenen 4l-Edelstahlreaktor wurden 41,76 Gewichtsteile Vestanat^R 1890 (Isocyanurat auf der Basis von Isophorondiisocyanat der Firma Creanova) und 20,76 Gewichtsteile Solventnaphtha eingewogen und auf 50 °C erhitzt. Innerhalb von vier Stunden wurden 23,49 Gewichtsteile Diethylmalonat,
30 5,81 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester und 0,14 Gewichtsteile Katalysatorlösung (Natriumethylhexanoat) gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufs wurden nochmals 0,14 Gewichtsteile Katalysatorlösung hinzugegeben. Im Anschluß daran wurde die Temperatur auf 80 °C erhöht. Bei Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von 5900 bis 6800 wurden 0,9
35 Gewichtsteile 1,4-Cyclohexyldimethanol während 30 Minuten bei 80 °C unter

- 5 Rühren zugegeben. Nach Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von \geq 13.000 wurden 5 Gewichtsteile n-Butanol zugegeben. Die Temperatur wurde dabei auf 50 °C gesenkt, und das resultierende blockierte Polyisocyanat wurde mit 2 Gewichtsteilen n-Butanol auf einen theoretischen Festkörpergehalte von 68 Gew.-% angelöst. Das so erhaltene blockierte Polyisocyanat wies einen
10 Festkörpergehalt von 74,5 Gew.-% (eine Stunde; 130 °C) und eine Original-Viskosität von 41,6 dPas auf.

Herstellbeispiel 5

15 Die Herstellung eines hydroxylgruppenhaltigen Bindemittels (B)

- In einem Labor-Reaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung oder Initiatorlösung, Stickstoff-Einleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler wurden
20 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158°C - 172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C wurden (i) eine Monomermischung aus 537 Gewichtsteilen 2-Ethyl-hexylmethacrylat, 180 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 210 Gewichtsteilen Styrol, 543 Gewichtsteilen
25 Hydroxyethylacrylat und 30 Gewichtsteilen Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden sowie (ii) eine Initiatorlösung von 150 Gewichtsteilen t-Butylperethyl-hexanoat in 90 Gewichtsteilen des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach
30 Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden bei 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hat einen Feststoffgehalt von 65 % bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C, eine Säurezahl von 17 und eine Viskosität von 16 dPas (gemessen an einer 60 % igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen
35 aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI-Platte-Kegel Viskosimeters

5 bei 23°C).

Beispiel 1 und Vergleichsversuche V1 und V2

10 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen 1K-Systems und Klarlacks
(Beispiel 1) und nicht erfindungsgemäßer 1K-Systeme und Klarlacke
(Vergleichsversuche V1 und V2)

Ein erfindungsgemäßes (Beispiel 1) und herkömmliche 1K-Systeme
(Vergleichsversuche V1 und V2) wurden aus den in der Tabelle 1 aufgeführten
15 Bestandteilen durch Vermischen hergestellt und auf Prüftafeln appliziert. Als
Prüftafeln wurden Stahltafeln aus Karosseriestahl verwendet, welche mit
handelsüblicher Zinkphosphatlösung vorbehandelt worden waren.

5 **Tabelle 1: Zusammensetzung des erfindungsgemäßen 1K-Systems
(Beispiel 1) und der herkömmlichen 1K-Systeme
(Vergleichsversuche V1 und V2)**

	Bestandteile	Beispiel 1	Vergleichsversuche	
			V1	V2
10		(Gew.-Tle.)		(Gew.-Tle.)
	<hr/>			
	<u>Vernetzungsmittel</u>			
	Vernetzungsmittel (A) ^{a)}	25		
15	Herkömmliches Vernetzungsmittel ^{b)}		23,5	
	Herkömmliches Vernetzungsmittel ^{c)}			26,5
20	<u>Bindemittel</u>			
	OH-Acrylat ^{d)}	51	52	50
	<u>Weitere Bestandteile</u>			
	Handelsübliches			
25	Methylverethertes Melamin-Formaldehyd-Harz (90%-ig in Iso-Butanol)	8,5	8,6	8,3
30	Aminoethermodifizierter 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinylester	0,8	0,8	0,8
35	substituiertes Hydroxyphenylbenztriazol			

40

5	(95 %ig in Xylol)	0,8	0,8	0,8
	Benzin 180/210	1,7	1,8	1,7
	Butyldiglykol	1,5	1,6	1,5
10	Xylol	4,4	4,5	4,3
	Polyethermodifiziertes Polydimethylsiloxan	0,2	0,2	0,2
15	Solventnaphtha	3,0	3,0	2,9
	Butanol	3,1	3,2	3,2
20	Summe	100	100	100

- a) Erfindungsgemäß zu verwendendes blockiertes Polyisocyanat (A) des Herstellbeispiels 1;
- 25 b) blockiertes Polyisocyanat des Herstellbeispiels 2;
- c) blockiertes Polyisocyanat des Herstellbeispiels 3;
- 30 d) Polyacrylatharz (B) des Herstellbeispiels 4.

5

Lacktechnische Prüfungen:

Zur Herstellung der Prüftafeln wurde nacheinander ein Elektrotauchlack mit einer Schichtdicke von 18 - 22 μm und ein Füller mit einer Schichtdicke von 35 - 40 μm appliziert und eingebrannt. Anschließend wurde ein schwarzer Wasserbasislack mit einer Schichtdicke von 12 - 15 μm aufgetragen und 10 min bei 80°C abgelüftet. Abschließend wurde das zu prüfende 1K-System des Beispiels 1 und der Vergleichsversuche V1 und V2 mit einer Schichtdicke von 40 - 45 μm appliziert, wonach der Basislack und die 1K-Systeme während 20 min bei 140°C gehärtet wurden (naß-in-naß-Verfahren). Die die erfindungsgemäßen Prüftafeln und die nicht erfindungsgemäßen Prüftafeln V1 und V2 wurden nach Applikation der Lacke 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wurden.

20 **1. Kratzfestigkeit****1.1 Bürstentest**

Die Kratzfestigkeit der ausgehärteten 1K-Systeme des Beispiels 1 und der Vergleichsversuche V1 und V2 wurde mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bärtelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 bis 37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, beurteilt.

30

Hierzu wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

35

5

Der Prüfkörper war ein mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50 °C) gespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht beträgt 2000 g.

- 10 Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die
15 verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen.

Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2
20 zusammengestellt.

1.2 Sandtest

- Zusätzlich wurde die Kratzfestigkeit nach dem Sandtest bestimmt. Hierzu wurde
25 die Lackoberfläche mit Sand belastet (20g Quarz-Silbersand 1,5-2,0 mm). Der Sand wurde in einen Becher (Boden plan abgeschnitten) gegeben, der fest auf der Prüftafel befestigt wurde. Es wurden die gleichen Prüftafeln wie oben im Bürstentest beschrieben verwendet. Mittels eines Motorantriebes wurde die Tafel mit dem Becher und dem Sand in Schüttelbewegungen versetzt. Die Bewegung
30 des losen Sandes verursachte dabei die Beschädigung der Lackoberfläche (100 Doppelhübe in 20 s). Nach der Sandbelastung wurde die Prüffläche vom Abrieb gereinigt, unter einem kalten Wasserstrahl vorsichtig abgewischt und anschließend mit Druckluft getrocknet. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung.

35

5 Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 2.

Tabelle 2: Kratzfestigkeit der aus dem erfindungsgemäßen 1K-System des Beispiels 1 und den herkömmlichen 1K-Systemen der Vergleichsversuche V1 um V2 hergestellten Beschichtungen

10

Glanzwerte	Beispiel 1	Vergleichsversuche	
		V1	V2
Ausgangsglanz (20°)	87	87	87
15 <u>Restglanz (20°/Δ):</u>			
Bürstentest	30	21	54
Sandtest	23	20	31

20

2. Säurebeständigkeit nach dem Säuretest BART

Der BART (BASF ACID RESISTANCE TEST) diene der Ermittlung der Beständigkeit von Lackoberflächen gegen Säuren, Laugen und Wassertropfen.

25 Dabei wurde die Beschichtung auf einem Gradientenofen nach der Einbrennung weiteren Temperaturbelastungen ausgesetzt (30 min 40°C, 50°C, 60°C und 70°C). Zuvor wurden die Testsubstanzen (Schwefelsäure 15%-ig, 10%-ig, 36%-ig; schweflige Säure 6%-ig, Salzsäure 10%-ig, Natronlauge 5%-ig, VE (=vollentsalztes) Wasser- 1,2,3 bzw. 4 Tropfen) definiert mit einer Dosierpipette
30 aufgebracht. Im Anschluß an die Einwirkung der Substanzen wurden diese unter fließendem Wasser entfernt und die Beschädigungen nach 24 h entsprechend einer vorgegebenen Skala visuell beurteilt:

Benotung	Aussehen
35 0	kein Defekt

- 5 1 leichte Markierung
- 2 Markierung/Vermattung/keine Erweichung
- 3 Markierung/Vermattung7Farbtonveränderung/Erweichung
- 4 Risse/beginnende Durchätzung
- 5 Klarlack entfernt

10

Es wurde jede einzelne Markierung (Spot) ausgewertet und das Ergebnis für jede Beschichtung in geeigneter Form (z.B. Notensummen für eine Temperatur) festgehalten.

- 15 Die Ergebnisse des Tests finden sich in der Tabelle 3

5 **Tabelle 3:** Die Säurebeständigkeit der aus dem erfindungsgemäßen 1K-System (Beispiel 1) und aus den herkömmlichen 1K-Systemen (Vergleichsversuche V1 und V2) hergestellten Beschichtungen

	Vergleichsversuch V1						Vergleichsversuch V2						Beispiel 1					
	Temperatur (°C)	40	50	60	70		40	50	60	70			40	50	60	70		
10	H ₂ SO ₄ 1%-ig	0,5	1	3	5		0	0	0	4			0	0	1	4		
	H ₂ SO ₄ 10%-ig	1,5	1,5	4	5		0	0	1	4			0	0,5	1,5	4		
	H ₂ SO ₄ 36%-ig	2	2,5	5	5		0	2	2	4			0	2	2,5	4,5		
	HCl 10%-ig	0,5	1	1	1		0	1	1	1			0	1	1	1,5		
15	H ₂ SO ₃ 5%-ig	0	1	2	5		0	0	0	4			0	0	0	4		
	NaOH 5%-ig	1	2	2	3		0	0	1	2			0	0,5	1	2		
	VE-Wasser 1	0	0	0	1		0	0	0	0,5			0	0	0	0,5		
	VE-Wasser 2	0	0	0	1		0	0	0	0,5			0	0	0	0,5		
	VE-Wasser 3	0	0	0,5	1		0	0	0	0,5			0	0	0	0,5		
20	VE-Wasser 4	0	0	0,5	1		0	0	0	0,5			0	0	0	1		

5

Summe Säure:	6	9	0,5	24	0	3	5	19	0	4	7	20
Summe Wasser:	0	0	1	4	0	0	0	2	0	0	0	2,5

5

3. Säurebeständigkeit nach dem MB-Gradientenofen-Test

Bei dem dem Fachmann gutbekannten MB-Gradientenofen-Test wurden die Prüftafeln des Beispiels und der Vergleichsversuche V1 und V2 definiert der
10 Schädigung durch Schwefelsäure ausgesetzt. Hierzu wurde die Schwefelsäure (1% p.A.) mit einer Pipette (25 µl pro Tropfen) im Abstand von je einer Segmentbreite (Einstellung des Gradienten auf 30 - 74°C [1°C pro Heizsegment]) aufgetragen. Nach einer Lagerung von 72 Stunden im Normklima 23°C wurden die Prüftafeln auf einem Gradientenofen (z.B. Typ: 2615 Fa. BYK-
15 Gardner) während 30 min belastet. Ermittelt wurde die Temperatur, bei der die erste sichtbare Veränderung auftrat.

Die Versuchsergebnisse finden sich in der Tabelle 4.

20 **Tabelle 4: Säurebeständigkeit nach dem MB-Gradientenofen-Test**

Prüfsubstanz	Beispiel 1	Vergleichsversuche	
		V1	V2
<hr/>			
25 Schwefelsäure (1. Markierung °C)	43	37	43
<hr/>			

30

Die Ergebnisse des Bürstentests und des Sandtests einerseits sowie des BART und des MB-Gradientenofen-Tests (H₂SO₄) andererseits untermauern, daß das erfindungsgemäße 1K-System den herkömmlichen 1K-Systemen in der Kombination von Kratzfestigkeit und Säurebeständigkeit überlegen ist.

35

5

Patentansprüche

1. Einkomponenten-Beschichtungsmittel, enthaltend

10 A) mindestens ein blockiertes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel
und

B) mindestens ein Bindemittel mit funktionellen Gruppen, die mit
Isocyanatgruppen reagieren,

15

dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem blockierten Polyisocyanat
(A) um

20

A1) das vollständig blockierte Derivat eines Polyisocyanats (a1),
welches mindestens eine Diisocyanat-Struktureinheit enthält, die

a11) eine ungesättigte bzw. aromatische oder nicht aromatische
Ringstruktur mit 5 - 10 Ringatomen und

25

a12) zwei an die Ringstruktur gebundene Isocyanatgruppen

aufweist, wobei

a13) im Falle einer nicht aromatischen Ringstruktur

30

a131) beide Isocyanatgruppen über lineares C₁-C₉-Alkyl
und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl oder

5 a132) eine Isocyanatgruppe direkt und die andere
Isocyanatgruppe über lineares C₂-C₉-Alkyl oder
lineares C₂-C₁₀ Etheralkyl

mit der Ringstruktur verbunden ist oder sind und

10

a14) im Fall einer ungesättigten oder aromatischen Ringstruktur
mindestens eine der beiden Isocyanatgruppen über lineares
C₂-C₉-Alkyl und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl, welch
beiden Reste keine benzyllischen Wasserstoffatome
15 aufweisen, mit der Ringstruktur verbunden ist oder sind;

oder um

A2) das vollständig blockierte Derivat eines Oligomeren (a2) des
20 Polyisocyanats (a1) mit 2 bis 10 Isocyanateinheiten, insbesondere
das vollständig blockierte Derivat eines Trimeren (a2);

handelt.

25 2. Das Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, daß es sich bei dem blockierten Polyisocyanat (A) um das
vollständig blockierte Derivat eines Trimeren (a2) handelt.

3. Das Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2,
30 dadurch gekennzeichnet, daß

a14) im Fall einer aromatischen Ringstruktur beide Isocyanatgruppen
über lineares C₂-C₉-Alkyl und/oder lineares C₂-C₁₀-Etheralkyl,

- 5 welche beiden Reste keine benzyllischen Wasserstoffatome aufweisen, mit der Ringstruktur verbunden sind.
4. Das Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringstruktur N-, O- und/oder Si-
10 Atome enthält.
5. Das Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Silacyclopentan-, Silacyclohexan-, Oxolan-, Oxan-, Dioxan-, Morpholin-, Pyrrolidin-, Imidazolidin-, Pyrazolidin-, Piperidin-,
15 Chinuklidin-, Pyrrol-, Imidazol-, Pyrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin- oder Triazinringe verwendet werden.
6. Das Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringstruktur ein bicyclisches
20 Terpen-Grundgerüst, Decalin, Adamantan oder Chinuklidin ist.
7. Das Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Terpen-Grundgerüst ein Caran-, Norcaran-, Pinan-, Camphan- oder Norbonan-Grundgerüst ist.
25
8. Das Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringstruktur aus 6 C-Atomen besteht.
- 30 9. Das Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als lineares C₁-C₉-Alkyl Methylene- oder Ethylene- sowie Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa- oder Nonamethylenreste verwendet werden.

- 5 10. Das Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet, daß die Ringstruktur ein Cyclohexanring ist,
wobei beide Isocyanatgruppen über Methylenreste an die Positionen 1 und
3 des Cyclohexanrings gebunden sind oder wobei eine Isocyanatgruppe
über ein C₃-C₉-Alkyl an die Position 1 und eine Isocyanatgruppe direkt an
10 die Position 2 des Cyclohexanrings gebunden sind.
11. Das Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach Anspruch 5 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, daß die benzyllischen Wasserstoffatome von C₂-
C₉-Alkyl mit Resten R¹ und R² = C₁-C₁₀-Alkyl, Aryl oder Halogen,
15 vorzugsweise Methyl, substituiert sind.
12. Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach Anspruch 11, dadurch
gekennzeichnet, daß als C₂-C₉-Alkyl mit Resten R¹ und R² -CR¹R²-
(CH₂)_n-, worin n = 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 und insbesondere 2,
verwendet werden.
- 20 13. Einkomponenten-Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 10 oder
11, dadurch gekennzeichnet, daß beide Isocyanatgruppen über -CR¹R²-
CH₂-CH₂- an die Positionen 1 und 3 eines Benzolrings gebunden sind.
- 25 14. Verwendung des Einkomponenten-Beschichtungsmittels gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 13 zur Herstellung eines Decklacks oder eines Klarlacks.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/80 C08G18/75 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 830 785 A (GOTO J ET AL) 20 August 1974 (1974-08-20) column 2, line 11 -column 3, line 58 column 5, line 29 - line 46 examples 1-3; table 1 ----	1,8-10, 14
X	US 4 375 539 A (MCBRIDE PAUL ET AL) 1 March 1983 (1983-03-01) column 1, line 6 -column 2, line 67 examples 1-3; table 1 ----	1,8,9,14
X	DE 30 00 662 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16 July 1981 (1981-07-16) page 3, line 2 -page 5, line 16 examples I.1,I.6,III.3,III.5 ----- -/--	1,7,9,14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2000

Date of mailing of the international search report

14/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09083

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 30 01 060 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16 July 1981 (1981-07-16) page 4, line 3 -page 6, line 25; examples 1,2 claims 1,11	1,2,8,9, 14
A	US 4 880 891 A (MATSUURA YOSHIKATSU ET AL) 14 November 1989 (1989-11-14) column 2, line 13 - line 42 examples 1,7; table 3	1,8,11, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09083

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3830785	A	20-08-1974	JP 985251 C	29-01-1980
			JP 48056789 A	09-08-1973
			JP 54020560 B	24-07-1979
			CA 1002685 A	28-12-1976
			DE 2256261 A	28-06-1973
			FR 2160573 A	29-06-1973
			GB 1389547 A	03-04-1975
			IT 975781 B	10-08-1974
			NL 7215702 A,B,	22-05-1973
US 4375539	A	01-03-1983	EP 0084034 A	27-07-1983
			WO 8300328 A	03-02-1983
			JP 58501123 T	14-07-1983
DE 3000662	A	16-07-1981	NONE	
DE 3001060	A	16-07-1981	NONE	
US 4880891	A	14-11-1989	JP 2053260 C	10-05-1996
			JP 7080984 B	30-08-1995
			JP 63301215 A	08-12-1988
			AU 601584 B	13-09-1990
			CA 1299317 A	21-04-1992
			DE 3818050 A	15-12-1988
			GB 2205322 A,B	07-12-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09083

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/80 C08G18/75 C09D175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 830 785 A (GOTO J ET AL) 20. August 1974 (1974-08-20) Spalte 2, Zeile 11 - Spalte 3, Zeile 58 Spalte 5, Zeile 29 - Zeile 46 Beispiele 1-3; Tabelle 1	1,8-10, 14
X	US 4 375 539 A (MCBRIDE PAUL ET AL) 1. März 1983 (1983-03-01) Spalte 1, Zeile 6 - Spalte 2, Zeile 67 Beispiele 1-3; Tabelle 1	1,8,9,14
X	DE 30 00 662 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16. Juli 1981 (1981-07-16) Seite 3, Zeile 2 - Seite 5, Zeile 16 Beispiele I.1, I.6, III.3, III.5	1,7,9,14
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09083

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 30 01 060 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16. Juli 1981 (1981-07-16) Seite 4, Zeile 3 -Seite 6, Zeile 25; Beispiele 1,2 Ansprüche 1,11	1,2,8,9, 14
A	US 4 880 891 A (MATSUURA YOSHIKATSU ET AL) 14. November 1989 (1989-11-14) Spalte 2, Zeile 13 - Zeile 42 Beispiele 1,7; Tabelle 3	1,8,11, 14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09083

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3830785 A	20-08-1974	JP 985251 C	29-01-1980
		JP 48056789 A	09-08-1973
		JP 54020560 B	24-07-1979
		CA 1002685 A	28-12-1976
		DE 2256261 A	28-06-1973
		FR 2160573 A	29-06-1973
		GB 1389547 A	03-04-1975
		IT 975781 B	10-08-1974
		NL 7215702 A,B,	22-05-1973
US 4375539 A	01-03-1983	EP 0084034 A	27-07-1983
		WO 8300328 A	03-02-1983
		JP 58501123 T	14-07-1983
DE 3000662 A	16-07-1981	KEINE	
DE 3001060 A	16-07-1981	KEINE	
US 4880891 A	14-11-1989	JP 2053260 C	10-05-1996
		JP 7080984 B	30-08-1995
		JP 63301215 A	08-12-1988
		AU 601584 B	13-09-1990
		CA 1299317 A	21-04-1992
		DE 3818050 A	15-12-1988
		GB 2205322 A,B	07-12-1988

THIS PAGE BLANK (USPTO)